

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : 02-238997****(43)Date of publication of application : 21.09.1990****(51)Int.Cl.****B42D 15/02****B42D 15/02****G09F 7/16****(21)Application number : 63-257225****(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD****(22)Date of filing : 14.10.1988****(72)Inventor : KOBAYASHI KAZUYUKI****HAYASHI SHUNICHI****(54) THREE-Dimensionally PRINTED MATTER MADE OF SHAPE MEMORY POLYMER SHEET AND PRODUCTION THEREOF****(57)Abstract:**

PURPOSE: To make a conventional printing method available for printing and to form a sheet into various shapes without using a mechanical external force by a method wherein a projected and recessed shape corresponding to expression contents, e.g. patterns and characters, is prestored in a flat shape memory polymer sheet, and thereon the aforesaid expression contents are directly or indirectly printed.

CONSTITUTION: A shape memory polymer sheet is previously formed into a projected and recessed shape corresponding to specific expression contents, such as patterns, images, photographs, illustrations, and characters. This polymer sheet is heated at least the glass transition point of the polymer, but up to the molding temperature, thereby being deformed to be flat. Then, the polymer sheet keeping its shape is fixed by being cooled to a temperature lower than the glass transition point. The aforesaid expression contents are printed directly on the flat polymer sheet, or on a sheet with ductility and superior printability which is to be bonded on the polymer sheet. The flat polymer sheet recovers to the original projected and recessed shape by being heated to the glass transition point or higher. Thus, a three dimensionally printed matter having the projected and recessed shape corresponding to the expression contents can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-238997

⑬ Int. Cl.

B 42 D 15/02

G 09 F 7/16

識別記号

5 2 1

5 1 1

A

D

庁内整理番号

6548-2C

6548-2C

6422-5C

⑬ 公開 平成2年(1990)9月21日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 形状記憶ポリマーシートよりなる立体印刷物及びその製造方法

⑮ 特 願 昭63-257225

⑯ 出 願 昭63(1988)10月14日

⑰ 発 明 者 小 林 和 之 愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地 三菱重工業株式会社名古屋機器製作所内

⑱ 発 明 者 林 俊 一 愛知県名古屋市中村区岩塚町字高道1番地 三菱重工業株式会社名古屋研究所内

⑲ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

形状記憶ポリマーシートよりなる立体印刷物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 模様、図柄、写真、イラスト、文字等の表現内容に対応した凹凸形状を記憶する、平板状の形状記憶ポリマーシートの上に上記の表現内容を直接印刷するか、展延性を有し、印刷性に優れたシートを張り付けた上に印刷するか、又は、印刷したシートを張り付けたことを特徴とする形状記憶ポリマーシートよりなる立体印刷物。

(2) 模様、図柄、写真、イラスト、文字等の表現内容に対応した凹凸形状に形状記憶ポリマーシートを成形して該形状を記憶させ、次いで、上記形状記憶ポリマーのガラス転移点以上で成形温度以下の温度に加熱して、平板状に変形させ、その形状を保持した状態でガラス転移点以下に冷却して固定化し、そして、その平板状の

形状記憶ポリマーシートの上に上記表現内容を直接印刷するか、展延性を有し、印刷性に優れたシートを張り付けた上に印刷するか、又は、印刷したシートを張り付け、それから、再びガラス転移点以上の温度に昇温して当初の形状に復帰させることを特徴とする形状記憶ポリマーシートよりなる立体印刷物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、模様、図柄、写真、イラスト、文字等の表現内容を印刷するとともに、該表現内容に対応した凹凸形状を現出させた形状記憶ポリマーシートの立体印刷物及びその製造方法に関する。この立体印刷物は、広告用プレート、各種標識、名刺、お面等広く利用することのできるものである。

(従来の技術)

印刷には数多くの手法が用いられているが、いずれも版を介して表現内容に対応するインクのパターンを被印刷物上に転写する方式が採用

されている。被印刷物は、多くの場合平面か、円柱状の回転ロール面でインクの転写を受ける。鉛筆印刷、ピン印刷、アンプル印刷のような曲面印刷においても、被印刷物は円柱状表面若しくはせいぜい六角柱表面であって、被印刷物の形状に対応する版を用いる場合でもその形状は簡単なものに限られ、複雑な形状においては転写することが不可能であった。

他方、平面上に印刷した印刷物に凹凸形状を付与する方法もある。印刷物若しくは印刷物の保持体の材質、例えば、紙、プラスチック、金属等により成形方法も異なるが、いずれも機械的外力により成形するもので、多くの場合は型も用いる。しかし、このような成形方法では、印刷面をキズ付けずに成形することは極めて難しい。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、形状記憶ポリマーシートを用いることにより、従来の印刷手法で印刷することも、機械的外力を用いずに多様な形状に成形

印刷するか、又は、印刷したシートを張り付け、それから、再びガラス転移点以上の温度に昇温して当初の形状に復帰させることを特徴とする形状記憶ポリマーシートよりなる立体印刷物の製造方法である。

(作用)

本発明は、模様、図柄、写真、イラスト、文字等の表現内容に対応する凹凸形状を記憶する形状記憶ポリマーシートよりなる立体印刷物に係る。

形状記憶ポリマーとは、当初の成形形状を記憶しており、その後、ポリマーのガラス転移点以上、成形温度未満の温度で変形を加え、その形状を保持した状態でガラス転移点以下まで冷却することにより、変形形状を固定化し、また、ガラス転移点以上で成形温度未満の温度に加熱することにより、元の成形形状を回復するもので、温度操作により変形形状と成形形状を使い分けることのできるものである。

本発明は、上記形状記憶ポリマーをシートと

することのできる立体印刷物及びその製造方法を提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、(1)模様、図柄、写真、イラスト、文字等の表現内容に対応した凹凸形状を記憶する、平板状の形状記憶ポリマーシートの上に上記の表現内容を直接印刷するか、展延性を有し、印刷性に優れたシートを張り付けた上に印刷するか、又は、印刷したシートを張り付けたことを特徴とする形状記憶ポリマーシートよりなる立体印刷物、及び、(2)模様、図柄、写真、イラスト、文字等の表現内容に対応した凹凸形状に形状記憶ポリマーシートを成形して該形状を記憶させ、次いで、上記形状記憶ポリマーのガラス転移点以上で成形温度以下の温度に加熱して、平板状に変形させ、その形状を保持した状態でガラス転移点以下に冷却して固定化し、そして、その平板状の形状記憶ポリマーシートの上に上記表現内容を直接印刷するか、展延性を有し、印刷性に優れたシートを張り付けた上に

して用いるもので、特定の表現内容に対応する凹凸形状に予め成形する。この形状をポリマーシートは記憶する。ポリマーシートの成形は射出成形等の通常のプラスチック成形法による。

このポリマーシートをポリマーのガラス転移点以上で成形温度以下の温度に加熱して平板状に変形し、その形状を保持した状態でガラス転移点以下の温度まで冷却することにより固定する。

次に、この平板状のポリマーシート上に上記の表現内容を直接印刷するか、展延性を有し、印刷性に優れたシートに印刷してポリマーシートに張り付ける。印刷シートを用いる場合も、シートをポリマーシートに張り付けてから印刷してもよいし、別に印刷したシートをポリマーシートに張り付けてもよい。なお、ここで使用可能な印刷シートの材質としては、紙、軟質プラスチックフィルム、布等を挙げることができるが、展延性と印刷性に優れたものであれば、その材質や形態を問わない。

このように、表現内容を印刷した平板状のポリマーシートは、ガラス転移点以上に加熱することにより、当初の凹凸形状を回復し、表現内容に対応した凹凸形状の立体印刷物を得ることができる。

本発明の立体印刷物に使用することのできるポリマーとしては、形状記憶性を有し、ポリマーシートに印刷するとき、若しくは、印刷シートをポリマーシートに張り付けるときに平板状を保持することができるものであれば、その種類を問わない。使用可能なポリマーとしては、ウレタン系ポリマー、スチレン-ブタジエン系ポリマー、結晶性ジエン系ポリマー、ノルボルネン系ポリマー等を挙げることができる。

その中でも、2官能のジイソシアネート、2官能のポリオール及び活性水素基を含む2官能の鎖延長剤をモル比で2.00~1.10:1.00:1.00~0.10、好ましくは、1.80~1.20:1.00:0.80~0.20で配合し、プレポリマー法により合成したポリウレタンであって、ポリマーの末端には[HC0]

まず、2官能のイソシアネートの例としては、一般式で OCN-R-NCO と表記することができ、Rにはベンゼン環を1、2個有するものと全く有しないものがあるが、いずれも使用可能であり、具体的には、2,4-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

2官能のポリオールの例としては、一般式で HO-R'-OH と表記することができ、R'にはベンゼン環を1、2個有するものと有しないもの、更には上記の2官能のポリオールに対して2官能のカルボン酸若しくは環状エーテルを反応させた生成物など、いずれも使用可能であり、具体的には、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタングリコールアジベート、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ビスフェノール-A + プロピレンオキシド等を挙げることができる。

と[OH]をほぼ等量含有し、-50~60℃の範囲のガラス転移点及び3~50重量%の結晶化度を有する形状記憶ポリマーが成形性に優れているために、特に適している。

このポリマーは、末端に余剰の[HC0]を実質的に含有しないので、剛直な架橋を形成するアロファネート結合を避けることができ、加工性の自由度を有する可塑性鎖状ポリマーを得ることができる。また、適度の結晶化度を付与することにより、この鎖状ポリマーに対して必要とされる弾性率を付与することができる。

ここで、結晶化度は3~50重量%の範囲にあることが好ましい。結晶化度が3重量%以下とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が小さくなり、結晶化度が50重量%以上とするとガラス転移点以上の温度でゴム弾性が高くなって、ガラス転移点前後±10℃の温度での弾性率の比が小さくなる。

このポリマーに使用可能な原料を次に例示するが、これに限定されるものではない。

活性水素基を含む2官能の鎖延長剤の例としては、一般式で HO-R''-OH で表記することができ、R''には $(\text{CH}_2)_n$ 基、ベンゼン環を1、2個有する基など、いずれも使用可能であり、具体的には、エチレングリコール、1,4-ブタングリコール、ビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン、ビスフェノール-A + エチレンオキシド、ビスフェノール-A + プロピレンオキシド等を挙げることができる。

これらの原料から合成したポリウレタンは、一般式で次のように表記することができる。



$n=1\sim 16$, $m=0\sim 16$ 。

これらのポリウレタンの製造例を以下に示す。イソシアネート成分とポリオール成分を第1表に記載のように配合し、無触媒で反応させてプレポリマーを合成し、鎖延長剤を第1表の配合で添加し、加熱することによりキュアリングを施し、形状記憶ポリウレタンを得た。このポリ

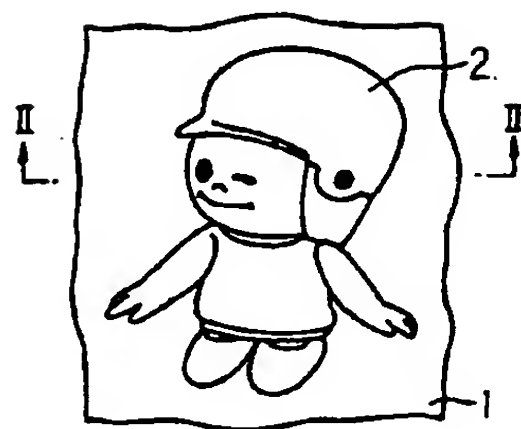
ウレタンの基本的物性は下表の通りである。表中のT_gは、ガラス転移点(℃)を示し、E/E'は、(ガラス転移点より10℃低い温度における引張弾性率)/(ガラス転移点より10℃高い温度における引張弾性率)を示す。また、結晶化度(重量%)は、X線回折法により測定した。

ポリウレタン		分子重																		
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
2,4-トリメチレンジイソシアネート		174																		
4,4'-ジフェニルメチレンジイソシアネート		250	1.5	1.5	1.5	1.2	1.8	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
4,4'-ジフェニルメチレンジイソシアネート(カルボイミド脱離)		230																		
同 上		303																		
ヘキサメチレンジイソシアネート		168																		
ヘキサメチレンジイソシアネート		400																		
同 上		700	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
同 上		1000																		
1,4-ブタンジオール-2,3-ジイソシアネート		600																		
同 上		1000																		
同 上		2000																		
ヘキサメチレンジイソシアネート		650																		
同 上		850																		
同 上		1000																		
ヘキサメチレンジイソシアネート		600																		
ビス(4-メチル-1,3-ジブチレンジイソシアネート)		800																		
エチレンジイソシアネート		62																		
1,4-ブタンジオール		90																		
ビス(2-ヘキソキシエチル)ヘキサメチレンジイソシアネート		198																		
ビス(2-ヘキソキシエチル)ヘキサメチレンジイソシアネート		327	0.31																	
同 上		360																		
ビス(2-ヘキソキシエチル)ヘキサメチレンジイソシアネート		360																		
T _g (℃)		16	-7	-6	-4	25	5	-22	10	-18	-45									
E/E'		111	48	12	105	53	37	81	100	29	30									
結 晶 化 度 (wt%)																				

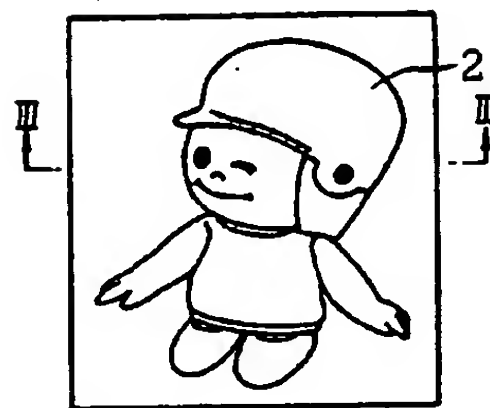
ポリウレタン		分子重																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
2,4-トリメチレンジイソシアネート		174	1.5																	
4,4'-ジフェニルメチレンジイソシアネート		250																		
4,4'-ジフェニルメチレンジイソシアネート(カルボイミド脱離)		230																		
同 上		303																		
ヘキサメチレンジイソシアネート		168																		
ヘキサメチレンジイソシアネート		400																		
同 上		700																		
同 上		1000																		
1,4-ブタンジオール-2,3-ジイソシアネート		600																		
同 上		1000																		
同 上		2000																		
ヘキサメチレンジイソシアネート		650																		
同 上		850																		
同 上		1000																		
ヘキサメチレンジイソシアネート		600																		
ビス(4-メチル-1,3-ジブチレンジイソシアネート)		800	1.0																	
エチレンジイソシアネート		62																		
1,4-ブタンジオール		90	0.51																	
ビス(2-ヘキソキシエチル)ヘキサメチレンジイソシアネート		198																		
ビス(2-ヘキソキシエチル)ヘキサメチレンジイソシアネート		327																		
同 上		360																		
ビス(2-ヘキソキシエチル)ヘキサメチレンジイソシアネート		360																		
T _g (℃)		24	-10	15	-11	14	16	-45	9	6	12									
E/E'		170	73	69	23	129	133	20	117	128	97									
結 晶 化 度 (wt%)																				

ポリウレタン		分子重																		
		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
2,4-トリメチレンジイソシアネート		174																		
4,4'-ジフェニルメチレンジイソシアネート		250	1.25	1.35	1.35	1.5	1.5	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
4,4'-ジフェニルメチレンジイソシアネート(カルボイミド脱離)		230																		
同 上		303																		
ヘキサメチレンジイソシアネート		168																		
ヘキサメチレンジイソシアネート		400																		
同 上		700																		
同 上		1000																		
1,4-ブタンジオール-2,3-ジイソシアネート		600																		
同 上		1000																		
同 上		2000																		
ヘキサメチレンジイソシアネート		650																		
同 上		850																		
同 上		1000																		
ヘキサメチレンジイソシアネート		600																		
ビス(4-メチル-1,3-ジブチレンジイソシアネート)		800																		
エチレンジイソシアネート		62																		
1,4-ブタンジオール		90																		
ビス(2-ヘキソキシエチル)ヘキサメチレンジイソシアネート		198																		
ビス(2-ヘキソキシエチル)ヘキサメチレンジイソシアネート		327	0.36	0.36	0.36	0.43	0.43	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
同 上		360																		
ビス(2-ヘキソキシエチル)ヘキサメチレンジイソシアネート		360																		
T _g (℃)		-18	-30	-38	5	8	23	25	21	19	19									
E/E'		33	18	40	23	100	126	140	125	108	101									
結 晶 化 度 (wt%)																				

第2図A



第3図A



第2図B



第3図B

